

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11228632 A**

(43) Date of publication of application: **24.08.99**

(51) Int. Cl.

C08F 20/10
C08L 27/06
/(C08L 27/06 , C08L 33:04)

(21) Application number: **10031865**

(22) Date of filing: **13.02.98**

(71) Applicant: **MITSUBISHI RAYON CO LTD**

(72) Inventor: **UDA NAHO**
NAKADA AKIRA
WAKABAYASHI SHIGEO
TSUCHIBE KEN

(54) **PROCESSING AUXILIARY FOR VINYL
CHLORIDE-BASED RESIN AND VINYL
CHLORIDE-BASED RESIN COMPOSITION USING
THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject processing auxiliary comprising a triple polymer obtained by polymerizing methacrylate ester copolymers, etc., in a specific ratio, capable of improving the processability of vinyl chloride-based resins, eliminating the flow marks of formed sheets or films, reducing the plate-out of components and improving the mold release properties of the sheets.

SOLUTION: This processing auxiliary for vinyl

chloride-based resins comprises a triple polymer comprising polymers A, B and C. The triple polymer is obtained by polymerizing (a) 60-90 pts.wt. of a monomer comprising 80-100 wt.% of a methacrylate ester and 0-20 wt.% of one or more other monomers to produce the polymer A, polymerizing (b) 5-35 pts.wt. of a monomer comprising 50-100 wt.% of an acrylate ester and 0-50 wt.% of one or more other vinyl monomers in the presence of the polymer A so that the reduced viscosity η_{sp}/c of a singly polymerized polymer is 22.0, and subsequently polymerizing (c) a monomer comprising 5-20 pts.wt. of a methacrylate ester and 0-50 pts.wt. of one or more vinyl monomers in the presence of the above-obtained polymer B to produce the polymer C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228632

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 F 20/10

C 0 8 F 20/10

C 0 8 L 27/06

C 0 8 L 27/06

// (C 0 8 L 27/06

33: 04)

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-31865

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月13日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 右田 菜穂

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 中田 章

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社大竹事業所内

(72) 発明者 若林 茂夫

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨ
ン株式会社中央技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 志賀 正武 (外9名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびこれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させ、成形されたシートフィルムのフローマークを解消し、プレートアウトを減少せしめ、ロールなどからの離型性を高める加工助剤を得る。

【解決手段】 メタクリル酸エステル系の単量体 (a) を重合し、この重合体の存在下にアクリル酸エステル系の単量体 (b) を重合し、さらにこれらの重合体の存在下でメタクリル酸エステル系の単量体 (c) を重合した三段重合体であって、単量体 (b) の重合体の分子量が低分子量であるものを加工助剤とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メタクリル酸エステル80～100重量%およびこれと共重合し得る他の単量体0～20重量%からなる単量体(a)60～90重量部を重合し、これ

で得られた重合体(A)の存在下に、アクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0～50重量%からなる単量体(b)5～35重量部を、これを単独で重合した場合の重合体の還元粘度 η_{sp}/c が、2.0以下となる

ように重合体(B)を重合し、次いで得られた重合体(A)および重合体(B)からなる重合体の存在下に、メタクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0～50重量%からなる単量体(c)5～20重量部を重合し重合体(C)とな

し、重合体(A)、重合体(B)および重合体(C)の合計量が100重量部であって、かつその還元粘度 η_{sp}/c が、5.0以下である三段重合体(I)からなる塩化ビニル系樹脂用加工助剤。

【請求項2】 ポリ塩化ビニル系樹脂(II)100重量部と、請求項1記載の三段重合体(I)0.05～20重量部とからなる塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、塩化ビニル系樹脂用加工助剤およびこれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させ、またカレンダー成形したシートまたはフィルム、あるいは押出成形したシートまたはフィルムに発生するフローマークを解消させるとともにプレートアウトが少なく、かつカレンダー成形した場合のシートの離型性に優れた加工助剤に関する。

【0002】

【従来の技術】塩化ビニル系樹脂は各種の物理的性質および化学的性質が優れているために、フィルム、シート、ボトル、床材料、電線被覆材等、硬質および軟質製品に広く用いられている。しかしながら、塩化ビニル系樹脂は成形加工可能な温度範囲と熱分解温度が近接していることから、成形加工が可能な温度領域が著しく狭く、成形加工性が劣るという欠点を有している。

【0003】かかる塩化ビニル系樹脂の加工性を改良する方法として、例えばゲル化を促進するなどの目的で、メタクリル酸メチルを主成分とする共重合体を加工助剤として配合する方法が提案されている(特公昭52-1745号公報、特公昭52-1746号公報、特公昭53-2898号公報参照)。

【0004】さらに、塩化ビニル系樹脂の加工性を改良する方法として、メタクリル酸メチルを主成分とする三段共重合体を加工助剤として配合した塩化ビニル系樹脂組成物も提案されている(特公平6-4744号公報、

特公平6-11831号公報参照)。

【0005】このような特定の共重合体からなる加工助剤を配合することにより、成形加工時のゲル化が促進され、成形加工性は大幅に改善することができる。しかしながら、生産性を向上させるべく、カレンダー成形、押出成形でのシート、フィルムの成形時間の短縮を目的に、近年とくに高速化が図られており、このような成形加工の高速化に伴い、従来の加工助剤では、シート、フィルムにフローマークやプレートアウトが発生し、成型品の外観、品質が損なわれてしまうという大きな問題点が生じている。さらに、カレンダー成形においては、成形加工の高速化に伴い、シートの離型性もこれまで以上に良好なものが要求されている。

【0006】このように、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させるとともに、成形したシート、フィルムのフローマークを解消させプレートアウトが少なく、かつシートの離型性に優れた加工助剤が強く望まれている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上述の要求を満たすことにある。すなわち、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させるとともに、成形したシート、フィルムのフローマークを解消させ、プレートアウトが少なく、かつシートの離型性に優れた加工助剤を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題点を解決すべく鋭意検討した結果、特定組成割合の三段重合体を加工助剤として配合することにより、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させるとともに、成形したシート、フィルムのフローマークを解消させ、プレートアウトが少なく、かつシートの離型性に優れた加工助剤得ることを見出し、本発明に到達した。

【0009】すなわち、本発明の塩化ビニル系樹脂用加工助剤は、メタクリル酸エステル80～100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0～20重量%から単量体(a)60～90重量部を重合して得られる重合体(A)の存在下に、アクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0～50重量%からなる単量体(b)5～35重量部を、これを単独で重合した場合の重合体の還元粘度 η_{sp}/c (重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解し、25℃に測定)が、2.0以下となるように重合し、次いで得られた(A)成分および(B)成分からなる重合体の存在下に、メタクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0～50重量%からなる単量体(c)5～20重量部を、(A)成分、(B)成分及び(C)成分の合計量が100重量部であって、かつ(A)成分、(B)成分及び(C)成分からなる共重合体の還元粘度 η_{sp}/c が5.0以下となるように重合して得られる三段重合体

(I) からなるものである。

【0010】さらに、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、ポリ塩化ビニル系樹脂 (II) 100重量部と、三段重合体 (I) 0.05~20重量部とからなるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。本発明の塩化ビニル系樹脂用加工助剤は、前記のメタクリル酸エステル (共) 重合体 (A) の成分の存在下に、(B) 成分および (C) 成分を順次重合して得られる三段重合体 (I) からなるものである。以下にこの三段重合体 (I) について詳述する。

【0012】上記の三段重合体 (I) における (A) 成分は、メタクリル酸エステル80~100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0~20重量%からなる単量体または単量体混合物 (a) から得られた

(共) 重合体である。ここで、メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられるが、なかでもメタクリル酸メチルが好ましい。また、これと共重合し得る他のビニル単量体としては、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリルのようなアクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンのような芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルのようなシアン化ビニル化合物；酢酸ビニルのようなビニルエステル；無水マレイン酸のようなジカルボン酸無水物等が挙げられるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。本発明においては、これらは目的に応じて1種あるいは2種以上組合せて用いることができる。しかしながら、これらの共重合し得る他のビニル単量体の割合が20重量%を超える場合には、

(A) 成分としての本来の加工特性、例えばゲル化促進効果が認められない。

【0013】また、(A) 成分の分子量は、(A) 成分単独で重合した場合の (共) 重合体の還元粘度 η_{sp}/c (共) 重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解し、25℃で測定) が2.0から5.0になるように重合することが好ましく、還元粘度 η_{sp}/c が2.0未満では加工助剤本来の性能である塩化ビニル系樹脂への溶融強度付与およびゲル化促進効果が小さくなる。また、還元粘度 η_{sp}/c が5.0を超える場合には、成形したシートにフローマークが発生しやすくなる。

【0014】三段重合体 (I) における (A) 成分の組成割合は60~90重量部の範囲で、好ましくは70~

90重量部の範囲である。この組成割合が60重量部未満では、ゲル化促進効果が小さくなる。また組成割合が90重量部を超える場合には、本発明の目的とする離型性が低下すると共に、未ゲル化物が発生する。

【0015】(B) 成分は、アクリル酸エステル50~100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0~50重量%からなる単量体または単量体混合物

(b) から得られた (共) 重合体である。ここで、アクリル酸エステルとしては、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル等が挙げられるが、アルキル基の炭素数が2~18個のアクリル酸アルキルが好ましく、なかでもアクリル酸ブチルが最も好ましい。アルキル基の炭素数が18個を超える場合には、単量体または単量体混合物の重合性が低下し、重合が困難となるので好ましくない。また、これと共重合し得る他のビニル単量体としては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニルのようなメタクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンのような芳香族ビニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルのようなシアン化ビニル化合物；酢酸ビニルのようなビニルエステル；無水マレイン酸のようなジカルボン酸無水物等が挙げられるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。本発明においては、これらは目的に応じて1種あるいは2種以上組合せて用いることができる。この (B) 成分におけるアクリル酸エステルの割合は50~100重量%、好ましくは80~100重量%である。このアクリル酸エステルの割合が50重量%未満の場合には、本発明の目的とする離型性が失われる。

【0016】さらに、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた離型性を付与するためには、この (B) 成分を低分子量にすることが大切であって、(B) 成分を単独で重合した場合の還元粘度 η_{sp}/c (共) 重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解し、25℃で測定) が2.0以下、好ましくは1.0以下となるように重合することが必要条件であり、これにより本発明の目的とする効果が得られる。還元粘度 η_{sp}/c を調節する方法としては、連鎖移動剤、触媒の使用量および重合温度等の常用の方法を用いることができる。この還元粘度 η_{sp}/c が2.0を超えると、本発明の目的とする離型性は低下する。

【0017】三段重合体 (I) における (B) 成分の組成割合は5~35重量部の範囲で、好ましくは5~20重量部の範囲である。この組成割合が5重量部未満では、本発明の目的とする離型性が低下する。また組成割

合が35重量部を超える場合には、加工助剤本来の効果であるゲル化促進等の加工性を損なう。

【0018】次に、(C)成分はメタクリル酸エステル50～100重量%およびこれと共重合し得る他のビニル単量体0～50重量%からなる単量体または単量体混合物(c)から得られた(共)重合体である。ここで、メタクリル酸エステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル等が挙げられるが、なかでもメタクリル酸メチルが好ましい。また、これと共重合し得る他のビニル単量体としては、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリルのようなアクリル酸エステル：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレンのような芳香族ビニル化合物：アクリロニトリル、メタクリロニトリルのようなシアン化ビニル化合物：酢酸ビニルのようなビニルエステル；無水マレイン酸のようなジカルボン酸無水物等が挙げられるが、本発明にかかる具体例のみに限定されるものではない。本発明においては、これらは目的に応じて1種あるいは2種以上組合せて用いることができる。しかしながら、これらの共重合し得る他のビニル単量体の割合が50重量%を超える場合には、三段共重合体(I)の塩化ビニル系樹脂への分散性が損なわれる。

【0019】三段重合体(I)における(C)成分の組成割合は5～20重量部の範囲で、好ましくは5～15重量部の範囲である。この組成割合が5重量部未満では、塩化ビニル系樹脂とのブレンド中にブロックを生じたり、本発明における三段共重合体(I)を取扱い性に優れた粉体として回収することが困難となる。

【0020】さらに、本発明の目的とする塩化ビニル系樹脂組成物のフローマークの解消およびプレートアウトの低減を達成するためには、(A)成分、(B)成分および(C)成分からなる三段共重合体(I)の還元粘度 η_{sp}/c (共)重合体0.1gを100mlのクロロホルムに溶解し、25℃で測定)が5.0以下、好ましくは4.0以下かつ2.0以上にすることが大切である。三段共重合体(I)の還元粘度 η_{sp}/c を調節する方法としては、(A)成分、(B)成分および(C)成分における連鎖移動剤、触媒の使用量および重合温度等の常用の方法を用いることができる。還元粘度 η_{sp}/c が4.0を超える場合には、フローマークが発生しやすくなる。また、還元粘度 η_{sp}/c が2.0未満では、プレートアウトが発生する他、加工助剤本来の効果である塩化ビニル系樹脂組成物への溶融強度付与効果が低下する。

【0021】本発明における三段共重合体(I)は、前

記(A)成分の存在下に、(B)成分および(C)成分を順次添加し、重合させることによって容易に得られる。例えば、重合方法としては、乳化重合、懸濁重合、溶液重合等が挙げられ、これらの中では乳化重合法の適用が好ましい。この乳化重合法を適用した三段共重合体(I)の製造法において、1段目の存在下中、乳化剤を新たに添加せずに2段目以降の重合を進め、(B)成分および(C)成分の単独重合体の形成を実質的に抑えるのが望ましい。

10 【0022】ここで、用いることのできる乳化剤としては、特に限定されるものではなく、公知のものが使用でき、例えば、脂肪酸塩、アルキル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤、また、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン酸脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤、さらにはアルキルアミン塩等カチオン性界面活性剤を使用することができる。また、これらの乳化剤は単独で、あるいは併用して使用することができる。また、使用乳化剤の種類により重合系のpHがアルカリ側になるときは、メタクリル酸アルキルエステル、およびアクリル酸アルキルエステル加水分解を防止するために適当なpH調節剤を使用することもできる。pH調節剤としては、ホウ酸-塩化カリウム-水酸化カリウム、リン酸二水素カリウム-リン酸水素二ナトリウム、ホウ酸-塩化カリウム-炭酸カリウム、クエン酸-クエン酸水素カリウム、リン酸二水素カリウム-ホウ酸、リン酸水素二ナトリウム-クエン酸等を使用することができる。

30 【0023】また、重合開始剤としては、水溶性、油性の単独系、もしくはレドックス系のものでよく、例として、通常の過硫酸塩等の無機開始剤を単独で用いるか、あるいは亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、チオ硫酸塩等と組合わせてレドックス系開始剤として用いることもできる。さらに、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の有機過酸化物、アゾ化合物等を単独で用いるか、あるいはナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等と組合わせてレドックス系開始剤として用いることもできるが、かかる具体例のみに限定されるものではない。

40 【0024】三段共重合体(I)の回収方法は、例えば、乳化重合法により得る場合には、得られた重合体ラテックスを冷却し、しかる後に、硫酸、塩酸、リン酸等の酸、または塩化アルミニウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、酢酸カルシウム等の塩などの電解質により、酸凝固もしくは塩析させて重合体を沈澱せしめた後、さらに濾過、洗浄、乾燥して得ることができる。塩析、もしくは酸凝固させる場合の凝析剤についても公知のものを使用し得る。また、得られた

50 【0021】本発明における三段共重合体(I)は、前

重合体ラテックスを噴霧乾燥もしくは凍結乾燥等の手法で回収するなど、公知の回収方法を使用し得る。

【0025】本発明に用いるポリ塩化ビニル系樹脂 (I) については特に制限されるものではなく、例えば塩化ビニルの単独重合体、後塩素化塩化ビニル重合体、部分架橋塩化ビニル重合体あるいは塩化ビニルと共重合し得る他のビニル化合物を30重量%を超えない範囲で含有してなる塩化ビニルとの共重合体、およびこれらの混合物などが挙げられる。上記塩化ビニル成分と共重合し得る他のビニル化合物は特に限定されないが、具体例としては、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸アルキルエステル；エチレン、プロピレン、スチレンなどの α -オレフィン；ビニルメチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのアルキルビニルエーテル；アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸またはその酸無水物などが挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記の共重合し得る他のビニル化合物の共重合量が30重量%を超える場合には、塩化ビニル系樹脂の本来の特徴を損なう。さらに、これらの塩化ビニル系樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】本発明で用いられる塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、300~5000の範囲にあることが好ましく、500~3000のものがさらに好ましい。平均重合度が300未満では十分な強度が得られないし、平均重合度が5000を超えると十分に混練させることが難しく加工性が低下する傾向がみられる。

【0027】塩化ビニル系樹脂の製造方法は特に制限はなく、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法などの種々の公知の技術を用い得る。本発明における塩化ビニル樹脂系組成物は上記ポリ塩化ビニル系樹脂 (II) 100重量部に対し、上述した構成からなる三段共重合体

(I) を0.05~20重量部、好ましくは0.05~15重量部配合してなるものであり、この配合割合が上記範囲を外れる場合には、フローマークの解消および優れたシートの離型性の付与効果が乏しくなる。

【0028】本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得る方法は特に制限されるものではなく、一般の公知の混合混練方法を用いればよく、例えば、所定量の塩化ビニル系樹脂 (II) と三段重合体 (I) をヘンシェルミキサー、パンバリーミキサー、V型ミキサー、リボンブレンダー等で混合したものを、単軸押出機、二軸押出機、加圧ニーダー、またはミキシングロールなどの混練機により樹脂組成物を得ることができ、各種の形状に成形されて製造される。

【0029】なお、塩化ビニル系樹脂 (II) および三段重合体 (I) を配合して本発明の塩化ビニル系樹脂組成物を得る場合には、本発明の効果を損なわない限りにお

いて、その目的に応じて、慣用の安定剤、充填剤、滑剤、耐衝撃性改質剤などを配合することができる。

【0030】該安定剤としては、例えば三塩基性硫酸鉛、二塩基性亜リン酸鉛、塩基性亜硫酸鉛、ケイ酸鉛などの鉛系安定剤、カリウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、カドミウム、鉛等の金属と2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸、ベヘニン酸等の脂肪酸から誘導される金属石けん系安定剤；アルキル基、エステル基と脂肪酸塩、マレイン酸塩、含硫化物から誘導される有機スズ系安定剤；Ba-Zn系、Ca-Zn系、Ba-Ca-Sn系、Ca-Mg-Sn系、Ca-Zn-Sn系、Pb-Sn系、Pb-Ba-Ca系などの複合金属石けん系安定剤、バリウム、亜鉛などの金属基と2-エチルヘキサン酸、イソデカン酸、トリアルキル酢酸などの分岐脂肪酸、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸などの不飽和脂肪酸、ナフテン酸などの脂肪環族酸、石炭酸、安息香酸、サリチル酸、それらの置換誘導体などの芳香族酸といった通常二種以上の有機酸から誘導される金属塩系安定剤；これら安定剤を石油系炭化水素、アルコール、グリセリン誘導体などの有機溶剤に溶解し、さらに亜リン酸エステル、エポキシ化合物、発色防止剤、透明性改良剤、光安定剤、酸化防止剤、プレートアウト防止剤、滑剤等の安定化助剤を配合してなる金属塩液状安定剤などといった金属系安定剤のほか、エポキシ樹脂、エポキシ化大豆油、エポキシ化植物油、エポキシ化脂肪酸アルキルエステルなどのエポキシ化合物；リンがアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシル基などで置換され、かつプロピレングリコールなどの2価アルコール、ヒドロキノン、ビスフェノールA、などの芳香族化合物を有する有機亜リン酸エステルなどといった非金属系安定剤が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせ用いられる。

【0031】充填剤としては、例えば重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、膠質炭酸カルシウムなどの炭酸塩、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、クレー、マイカ、タルク、ウォラストナイト、ゼオライト、シリカ、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、カーボンブラック、グラファイト、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維などの無機質系もののほか、ポリアミド等のような有機繊維も使用でき、これらは1種または2種以上組み合わせ用いることができる。

【0032】また、滑剤としては、例えば、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、合成パラフィン、低分子量ポリエチレンなどの純炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸などの脂肪酸系、脂肪酸アミド、ビス脂肪酸アミドなどの脂肪酸アミド系、脂肪酸の低級アルコールエステル、グリセリ

ドなどの脂肪酸の多価アルコールエステル、脂肪酸のポリグリコールエステル、脂肪酸の脂肪アルコールエステル（エステルワックス）などのエステル系のほか、金属石けん、脂肪アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリグリセロール、脂肪酸と多価アルコールの部分エステル、脂肪酸とポリグリコール、ポリグリセロールの部分エステルなどが挙げられる。

【0033】さらに、耐衝撃性改質剤としては、例えばポリブタジェン、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、フッ素ゴム、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレンブロッソ共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体ゴム、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、（EPDM）などが挙げられる。EPDMのジエンとしては、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、プロベニルノルボルネンなどが使用できる。これらの耐衝撃性改質剤は1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0034】その他、塩素化パラフィン、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、ハロゲン化合物などの難燃剤、離型剤、流動性改良剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、防曇剤、発泡剤、抗菌剤なども、本発明の効果を損なわない限りにおいて、目的に応じて任意に配合することができる。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は、通常の公知の成形方法、例えば、カレンダー成形、押出成形などを適用し各種成形品を得ることができるが、カレンダー成形において本発明の効果が大きい。

【0035】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。なお、各実施例、比較例中「部」とあるのは「重量部」を示す。本発明の塩化ビニル系樹脂組成物の加工助剤およびそれを用いた塩化ビニル系樹脂組成物の顕著な効果を

示すため、ロール離型性、フローマークおよびゲル化特性の評価試験を実施した。ロール離型性については、6インチロールを用いて混練温度200℃、ロール間隔0.25mm、試料100gで混練し、剥がれ難くなるまでの時間を測定した。この時間が長いほど、ロール離型性が優れるとした。また、フローマーク評価については、6インチロールを用いて混練温度200℃、ロール間隔0.25mm、試料100gで3分間混練し、評価に用いた。また、ゲル化特性については、ブラベンダープラスチコーダーを用いて温度160℃、回転数30rpm、充填量53gで混練した時の最大トルクおよび最大トルクに至るまでの時間（ゲル化時間）を測定した。このゲル化時間が短いほど、ゲル化が早いとした。

【0036】（実施例1～3、比較例1～4および参考例1）攪拌機および環流冷却器つき反応容器にイオン交換水280部、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部および（A）成分の単量体または単量体混合物を仕込み、容器内を窒素で置換した後、攪拌下で反応容器を65℃に昇温して2時間加熱攪拌した。つづいて、（B）成分の単量体または単量体混合物を1時間かけて添加し、添加終了後、さらに2時間継続攪拌した。しかる後に（C）成分の単量体または単量体混合物を1時間かけて添加し、さらに2時間継続攪拌し重合を終了した。なお使用した

（A）成分ないし（C）成分は第1表に一括して示した。得られたエマルジョンを冷却後、塩化アルミニウムを用いて塩析し、濾過、洗浄、乾燥して重合物を得た。上記試料の所定量をポリ塩化ビニル（平均分子量800）100部、ジブチル錫メルカプチド2.0部、滑剤1.0部とともにヘンシェルミキサーを用いて混合し、内温120℃にてブレンドを終了し、ロール離型性、フローマークおよびゲル化特性評価試験に供した。上記の塩化ビニル系樹脂組成物の加工性の測定結果を第2表にまとめて示した。

【0037】

【表1】

	(A) 成分			(B) 成分			(C) 成分		
	単量体の種類	重量部	連鎖移動剤 (部)	単量体の種類	重量部	連鎖移動剤 (部)	単量体の種類	重量部	連鎖移動剤 (部)
実施例1	MMA	84	0.025	BA	10	0.5	MMA	6	0
実施例2	MMA	80	0.025	BA	10	0.5	MMA BA	7 3	0
実施例3	MMA	80	0.025	BA EA	7 3	0.5	MMA EA	7 3	0
比較例1	MMA	95	0.025	BA	3	0.5	MMA	2	0
比較例2	MMA	60	0.025	BA	40	0.5	MMA	10	0
比較例3	MMA	84	0.005	BA	10	0.5	MMA	6	0
比較例4	MMA	84	0.025	BA	10	0	MMA	6	0
参考例1	MMA	84	0.025	BA	10	0.5	MMA	6	0

MMA: メチルメタクリレート BA: n-ブチルアクリレート
EA: エチルアクリレート 連鎖移動剤: n-オクチルメルカプタン

【0038】

* 20 * 【表2】

	重合体の η_{sp}/c		添加量 (部)	ロール離型性 (min)	フローマーク	ゲル化特性	
	(B) 成分単独で 重合した場合	三段重合体 (I)				最大トルク (Kg)	ゲル化時間 (min)
実施例1	0.8	2.9	3	11.5	良好	5.2	1.2
実施例2	0.8	2.9	3	11.5	良好	5.1	0.9
実施例3	0.8	2.9	3	10.0	良好	5.2	1.0
比較例1	0.8	2.9	3	5.5	良好	5.5	1.1
比較例2	0.8	2.9	3	25.5	良好	5.7	2.5
比較例3	0.8	5.9	3	11.5	不良	5.2	1.2
比較例4	3.2	2.9	3	6.0	良好	5.2	1.1
参考例1	0.8	2.9	2.5	7.5	不良	5.2	1.2

【0039】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の塩化ビニル系樹脂用加工助剤は、塩化ビニル系樹脂の加工性を向上させ、またカレンダー成形したシートまたはフィルム、あるいは押出成形したシートまたはフィルムに発生するフローマークを解消させるとともにプレートアウト

が少なく、かつカレンダー成形した場合のシートの離型性に優れた効果を発揮を奏する。さらに、本発明の塩化ビニル系樹脂組成物は、加工性がよく、カレンダー成形、押出成形して得られるシートまたはフィルムにフローマークが生じることがなく、プレートアウトも少なく、ロール離型性も良好である。

フロントページの続き

(72)発明者 土部 研
神奈川県川崎市多摩区登戸3816番地 三菱
レイヨン株式会社東京技術・情報センター
内